(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0021103
(43) 공개일자 2008년03월06일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0016433(분할)
(22) 출원일자 2008년02월22일
심사청구일자 2008년02월22일
(62) 원출원 특허 10-2006-0045370
원출원일자 2006년05월19일
심사청구일자 2006년05월19일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
김동표
대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 905호
홍난영
대전 동구 용운동 용운주공아파트1단지 120동 305호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 박창희, 김종관

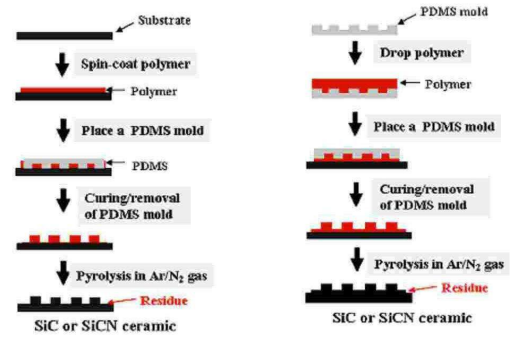
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 무기고분자 및 친수성 고분자를 이용한 미세·나노유체 소자및 MEMS 미세구조물 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 광가교형 무기고분자형 포토레지스트(photoresist)를 노광 공정(Photolithography), 마이크로 트랜스퍼몰딩(micro-transfer molding; μ-TM), 임프린트 리소그래피 (imprint lithography)공정, 스테레오리소그래피(stereolithography) 등과 같은 방법으로 각종 기능성 패턴과 구조물을 제조하는 것이다. 성형된 패턴과 구조물은 후경화 혹은 고온 열처리 공정을 거침으로서 화학적, 열적 안정성 및 광투과성을 지닌 무기고분자 혹은 세라믹 조성의 미세유체 패턴과 소자를 제조한다. 또한 유사한 공정을 친수성 고분자에 적용하여 친수성 나노유체 패턴 및 소자를 제조함으로서 향후 각종 MEMS/NEMS소자에 사용한다.

대표도 - 도3



(a) 마이크로 트랜스퍼몰딩 (b) 임프린트 리소그래피

(72) 발명자

이홍주

광주 남구 방림1동 377-5 명지맨션 1201호

윤태호

대전 유성구 송강동 청솔아파트 207동 709호

특허청구의 범위

청구항 1

기판상에 무기고분자 전구체를 코팅하는 단계;

상기 코팅층 상에 미세 패턴이 형성된 몰드를 적층하여 상기 코팅층에 패턴이 전사하는 단계;

상기 몰드를 분리한 후, 광 또는 열경화하는 단계;

를 포함하는 무기 미세 유체채널을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 상기 경화단계 후, 600~1200℃로 열분히하는 단계를 추가가 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 미세유체 채널의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 무기미세체널이 형성된 무기고분자 구조물상에 연결튜브를 부착시킨 유리판을 접합시켜 무기 미세 유체 채널을 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항의 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 수용성 유체의 흐름특성이 향상된 나노유체 채널을 구비하는 장치.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 무기고분자 전구체로 노광 공정, 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린트 리소그래피, 스테레오리소그래피 공정 등을 활용하여 경제적이고 대면적의 패턴을 형성하는 방법 및 이러한 방법에 의해 제작한 고분자 혹은 세라믹 미세 유체 채널과 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> MEMS (Microelectromechanical Systems)는 원래 전기, 전자적인 구동특성을 가진 초소형 기계소자 혹은 이를 포함하는 시스템을 의미하였으나, 현재는 광학적, 열적, 유체역학적, 화학적, 생물학적 기능을 소형화, 고정밀화, 복합화함으로써 다양한 분야에 핵심기술을 제공하는 초소형 시스템을 총칭한다.

<3> 현재의 MEMS 기술은 증착박막의 선택적인 식각기법인 표면미세가공기술과 실리콘 기판 자체를 식각하는 기판미세가공기술, 나아가 레이저 마이크로머시닝, 전자방출 마이크로머시닝, LIGA (Lithographie, Galvanoformung und Abformung, German abbreviation) 공정이 활용되고 있다. 실리콘, 유리, 고분자, 금속재료를 사용하여 제조되는 현재 MEMS 소자는 반복 작동과 높은 집적도로 인해 마찰/마모, 점착성, 피로현상에 의한 기능저하가 발생하므로 다른 재료의 활용이 필요하다.

<4> 또한 미세유체소자는 MEMS 소자중에서 미세 가공기술로 제작한 수십 nm부터 수백 ㎛크기의 미세 채널과 상호 연결된 밸브, 화학 반응부, 미세검출 시스템, 분리필터부 등의 미세요소를 결합하여 화합물의 탐색 및 생산을 포함한 화학적 변환 및 연계공정을 일으킬 수 있는 시스템을 말한다.

<5> 최근 나노기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 결과로 미세유체를 이용한 소자의 제작에 대한 활발한 연구가 이루어지고 있다 [IEEE, vol. 86, 1594, 1998; Science, vol. 285, 699, 1999]. 미세유체 소자를 제조하기 위하여 MEMS 기법을 이용한 패터닝 공정이 필요하다. 패턴을 형성하는 방법으로는 원/분자수준의 원료

를 축적하는 방법 (bottom-up) 혹은 벌크재료로부터 각종 식각법으로 깎아 나가는 방법 (Top-down)으로 나눌 수 있는데, 형성된 고분자 물질을 소성 변형시켜 원하는 수준의 구조물 및 패턴을 제조하는 방법은 후자에 속한다. 현재 반도체 공정에 사용되는 노광공정(Photolithography)은 사진기술을 이용하는 공정으로 패턴이 형성된 마스크에 빛을 조사하여 기판에 도포된 감광성 고분자를 유체 패턴양식으로 가교시키고 에칭과정을 거쳐 패턴을 만드는 공정이다. 현재 선폭 100 nm 이하의 나노소자를 비롯한 각종 MEMS소자는 표면 미세가공 (Surface micromachining), 전자빔 리소그래피(Electron beam lithography), LIGA, 반응 이온에칭 (Reactive ion etching), X선 리소그래피 (X-ray lithography). 전자펜 리소그래피 (Dip-pen lithography) 등의 공정을 금속, 플라스틱, 유리등의 재료에 적용하여 제조되고 있으나 고온 내열성과 화학적 안정성 등이 요구되는 고집적 구동소자, 미세화학반응 시스템에는 다른 재료의 적용이 요구되고 있다. 즉 MEMS의 재료로 실리콘, 유리, 고분자, 금속재료가 주로 사용되어지고 있는데, 높은 강도와 고온 및 화학적 안정성을 지닌 세라믹의 재료에 대한 관심이 증대되고 있다.

<6> 고온용 반응기나 화학적으로 거친 조건하에 작동 가능한 미세화학 세라믹 반응기는 물론 MEMS 모듈을 구현하기 위해서는 고온에서도 안정하며, 화학적 안정성을 지니고 있는 비산화물 세라믹(SiC, SiCN, SiCBN, BN)이 적합하다고 할 수 있다 [Adv. Mat., vol. 13, 54 2001]. 이러한 탄화물(Carbides), 질화물(Nitrides), 규화물(Silicides), 붕화물 (Borides), 황화물 (Sulfides) 등은 이미 섬유, 박막, 복합체 등 다양하게 응용되어 오고 있다 [Journal of the American Ceramic Society, vol. 75, 1300, 1992; United States Patent, 4,336,215, 1982]. 특히 우주항공, 열엔진 및 절삭공구 그리고 극한 환경 하에서 사용할 수 있는 소재로서 각광을 받고 있다. 비산화 세라믹의 일반적 제조방법은 고융점, 비용해성의 분말로부터 제조되기 때문에 값비싼 공정을 거쳐야 하기 때문에 기존 분말 공정의 단점을 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 SiC, SiCN 등의 세라믹 재료는 열적 화학적 안정성으로 매우 우수하여 낮은 식각속도를 보임으로써 기존 반도체 식각 공정으로 세라믹 미세구조물 및 유체 패턴제조가 어려운 문제점을 있어서 새로운 공정개발이 요구되고 있었다. [Materials Science Forum, vol. 510-511, 774, 2006; Key Eng. Mat. vol. 287, 96, 2005].

<7> 이에 따라 분자 전구체를 이용한 화학 증착법, 무기 분자 전구체의 열분해법, 유기-무기 혼성 복합체 등이 대안으로서 연구되어 왔으나, 1980년대 Nippon Carbon Co.이 무기고분자를 이용하여 SiC 섬유(상표명: Nicalon)를 개발 시판한 이후, 그동안 각종 무기고분자 전구체가 합성되어 세라믹 섬유, 코팅 및 세라믹 섬유/세라믹 매트릭스의 복합재료로 사용되어져 왔다. 다양한 졸-겔 공정을 이용한 산화물계 세라믹은 전자 및 구조재료로 널리 이용되고 있는 반면, 무기고분자로부터 제조된 SiC나 Si_3N_4 세라믹은 섬유 등 일부분에서 상업화되어 있다. 세라믹 전구체로 이용되는 각종 무기고분자의 종류와 열분해 생성 수율은 표 1에서 보여주고 있다. 대체로 200~300 ℃ 이하에서 열분해가 시작되어 이로 인한 물성 열화가 급격히 발생하는 유기고분자에 비해, 무기고분자는 열분해 온도가 400℃로 대체로 높아 비교적 폭넓은 열안정성을 가지고 있음은 물론 화학적 안정성도 높은 장점을 가지고 있다. 액상의 고분자 전구체(Preceramic polymer)는 다른 재료와의 혼합하여 성형이 간단하여 여러 가지 형태의 세라믹스 제조가 가능해짐에 따라 미세 세라믹 구조의 제조법으로 그 중요성이 점차 높아지고 있다. 최근 간편한 각종 소프트 리소그래피 (Soft lithography) 공정이 경제적 생산 공정으로 각광받고 있을 뿐만 아니라 이외에도 기존 공정으로는 제조가 불가능한 각종 3차원 미세구조물 제조를 위해서 스테레오리소그래피 (Stereolithography) 공정 등 신공정 개발이 계속 이루어지고 있다.

<8> 표 1 세라믹전구체로 이용되는 무기고분자의 종류와 열분해 생성 수율

전구체명	구조	생성물	열분해 수율
Polycarbosilane	(-R_2SiCH_2-)	SiC	65
Polysilane	(-R_2Si-)n	SiC	20-40
Polysiloxane	(-R2SiO-)n	Si-O-C	30-60
Polysilazane	(-R2SiNR-)n	Si_3N_4, SiCN	20-90
Aluminum amide	(=AlNR-)n	AlN	20-50
Polyborazine	(-B3N3Hx-)n	BN	85
Polytitanium imide	(=Ti(NR)2-)n	TiN	50-70

<9>

<10> 기존의 수용성 미세 유체소자는 대부분 실리콘 고무의 일종인 PDMS (Polydimethylsiloxane) 혹은 유리 및 실리콘 재료를 활용하여 제조하였다. 전자는 우수한 물리 화학적 성질과, 저렴한 가격, 우수한 성형성을 보유하고 있어서 다양한 형태의 소자 제작에 사용되어 왔으나 110° 이상의 높은 접촉각을 갖는 소수성 고분자라는 단점

을 갖고 있어 수용액을 이용한 수 마이크로이하의 미세유체소자의 적용에 어려움이 있었다. 이를 극복하기 위해서 물리화학적 코팅, 표면 개질화, 실란화, 라디칼 그룹이나 단백질 접합법이 시도되었으나 플라즈마를 사용하여 표면처리를 통한 표면개질법이 가장 일반적이다.

<11> 특허등록번호 10-0126891의 경우 플라즈마를 사용하여 소수성 고분자 표면에 라디칼을 형성시킨 후 친수성 물질을 도포하는 방법을 제시하였으나, 이와 같은 경우 이미 형성된 나노 크기의 미세채널 위에 도포되어 성형이 되므로 나노 구조물의 형태 및 크기를 변화시킬 수 있으며, 반복 사용 시 물성변화가 쉽게 발생하는 낮은 안정성이 문제가 되고 있다. 또한, 특허등록번호 10-0508961의 경우 판상구조를 가진 미립질 상태의 이산화티탄을 도포함으로써 표면의 친수성 향상 및 차폐성 향상을 도모하였으나 미세 영역의 유체 패턴제작에는 어려운 공정이다. 한편 친수성 유리 및 실리콘 소자는 매우 안정한 특성이 있는 반면 제조단가가 매우 높은 단점이 있으므로 저렴하고 안정한 특성을 나타내는 재료를 활용한 미세/나노 유체소자 제조가 요구되고 있다

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 세라믹 재료의 공정에서 낮은 식각속도 및 고가의 공정 비용의 기존의 공정이 지니고 있는 한계를 극복하기 위하여 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린트 리소그래피 등의 소프트 리소그래피 기술 등 플라스틱 재료에 적용되는 공정을 무기고분자에 적용하여 미세 구조물을 제조함으로서 기존의 반도체 공정을 이용한 제작 방법에 비해 비용 및 제작 시간을 줄일 수 있다.

<13> 상기 공정은 무기고분자 박막을 미세소자 제조용 기판 재료, 예컨대 실리콘 웨이퍼에 도포한 다음 코팅된 기판을 가열하여 포토레지스트 필름 내 용제를 증발시킨다. 다음에는 가열된 기판의 코팅 면을 이미지화 방식으로 노광시켜 화학적 변형을 유발한다. 노광공정 이후 기판을 현상액으로 처리하여 기판의 코팅면의 비노광 부위를 용해시켜 제거한다. 후경화 공정을 거쳐 제조된 고분자 유체 패턴 및 구조물 자체를 그대로 소자에 활용하거나, 추가적으로 비활성 분위기하에서 최대 1200℃까지 열처리함으로서 탄화규소 (SiC), 탄화산소규소 (SiOC), 질화규소 (Si_3N_4)계 세라믹 유체 패턴및 구조물을 제조한다.

<14> 무기고분자 전구체를 이용한 세라믹 유체 패턴 및 채널의 제조공정은 도 1에서 보여주고 있으며 액상의 무기고분자 전구체에 자외선이나 가열에 의하여 라디칼반응에 의한 가교반응을 수행할 수 있는 반응개시제를 첨가하여 원하는 패턴을 성형한 후 광가교 또는 열가교 반응을 통해 경화시킨다. 이때 경화공정만을 거친 고분자 유체소자는 기존의 PDMS 기반 유체소자보다 월등히 우수하고, 유리 및 실리콘 유체소자에 준하는 화학적 안정성을 보유하지만 그 제조단가는 플라스틱 소자 제조와 유사한 장점을 가진다고 예상되어 향후 틈새소자로서 응용성이 크다. 이후 사용목적에 따라서 질소, 아르곤 등 불활성기체 조건에서 600~1200℃의 온도에서 열처리를 수행하여 내화학성, 내부식성, 내마모성의 세라믹 MEMS 소자의 제작을 수행할 수 있다.

<15> 한편 수용성 유체용 미세/나노유체 소자용 채널 소재로서 PDMS는 소수성 고분자라는 단점을 갖고 있어 수용액에 젖음성이 매우 낮아 수 마이크로이하의 미세유체소자 채널에서 흐름 특성을 나타내지 못한다. 표면개질형 코팅 방식이 아닌 새로운 친수성 고분자와 소프트 리소그래피공정을 이용한 미세유체 채널의 제작법은 성형시에 마스터으로부터 정확한 전사를 수행함과 동시에 안정한 물리화학적 표면특성을 기대할 수 있는 장점이 있다. 이를 위해 노광공정으로 제작된 실리콘 마스터위에 친수성 고분자를 코팅한 후, 다시 그 위에 PDMS를 추가로 부어 2층 구조의 복합고분자 패턴을 제조한다. 복합고분자의 기계적 강도를 증가하기 위하여 2차 경화를 통하여 형성된 유무기 복합 친수성 고분자 채널을 유리 기판에 접합하여 미세/나노 유체 채널을 제조한다. 이때 사용한 친수성 고분자는 기 특허출원 10-2005-0123594 재료를 사용한다. 즉 기존의 표면개질형 친수성 유체소자보다 안정성이 우수하고, 고가의 친수성 유리 및 실리콘 소자에 비해 저렴한 제조단가로 인해 향후 활용성이 크다.

<16> 본 발명은 무기고분자 전구체로 노광 공정, 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린트 리소그래피, 스테레오리소그래피 공정 등을 활용하여 경제적이고 대면적의 패턴을 형성하는 방법 및 이러한 방법에 의해 제작한 고분자 혹은 세라믹 미세 유체 채널과 소자을 제조하는 것을 목적으로 한다.

<17> 또한 유사한 공정을 친수성 고분자에 적용함으로서 수용성 나노 채널 및 소자를 제조한다. 또한 스테레오 리소그래피공정으로 다양한 3차원 구조의 고분자 및 세라믹 형태를 제조함으로서 MEMS/NEMS소자의 관련 부품으로 활용도 가능하다.

과제 해결수단

<18> 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 무기고분자에 자외선 및 열적 민감성 개시제를 첨가하여 혼합한 재료와 소프트 리소그래피법으로 미세 유체 채널과 구조물을 제조하여 후경화 공정을 거쳐 제조된 고분자 유체 패턴 및 구조물 자체를 그대로 소자에 활용하거나, 추가적으로 비활성 분위기하에서 최대 1200℃까지 열처리함으로서 SiC계 세라믹 채널과 구조물을 제조한다. 또한 친수성 고분자와 소프트 리소그래피법으로 나노 유체채널 및 소자를 제조한다. 본 발명에서 무기고분자 전구체 혹은 친수성 고분자를 이용하여 미세유체 패턴 및 구조물을 제조하기까지의 단계별 개요를 도 2에 나타내었으며 다음과 같다.

<19> 먼저, 무기고분자 전구체를 이용하여 노광공정 및 여러 가지 소프트 리소그래피 방법을 이용하여 패턴을 형성한다. 지금까지 고안된 소프트 리소그래피는 MIMIC (Micromolding in capillaries), 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 전사 몰딩 (Replica molding), 마이크로 접촉 프린팅 (μ-CP; Microcontact printing), CFL (Capillary force lithography), 임프린트 리소그래피 (Imprint lithography) 등이 있다 [*Nature*, vol. 376, 581, 1995; *Adv. Mater*, vol. 8, 837, 1996; *Adv. Eng. Mater*, vol. 2(5), 290; 2000].

<20> 도 3은 상기의 공정 중 본 발명에서 활용하는 마이크로 트랜스퍼 몰딩과 임프린팅 리소그래피를 설명하기 위한 목적으로 다음과 같다.

<21> 즉, 무기고분자 및 친수성 고분자를 이용한 포토리소그래피 혹은 임프린팅 리소그래피 공정을 활용하여 최대 1 cm, 최소 10 nm 크기의 2차원 및 3차원 유체 패턴 및 구조물을 제조할 수 있는 공정 개발을 포함하며, 또한 연이은 열처리 공정에 따라 고온 안정성과 마찰, 마모 특성이 우수한 세라믹 패턴을 대량 제조할 수 있는 공정을 포함한다. 이는 추후 다양한 형상의 세라믹 유체 패턴 및 구조물의 대량 제조 기술을 확립하여 MEMS/NEMS 장치에 활용될 수 있는 응용소자 제작에 활용한다.

<22> 또한, 본 발명에서는 스테레오리소그래피 공정을 활용하여 친수성 고분자 및 무기고분자의 다양한 유체 패턴 및 구조물을 형성하였다. 이 공정은 백금 또는 로듐 촉매 중에서 선택되는 귀금속이 포함된 촉매 혹은 이광자 흡수 염료를 이용하는데, 이는 노광시 이광자 흡수법에 의한 입체적 제한 선택 가교반응을 일으키기 위하여 반드시 필요하다. 스테레오리소그래피는 우수한 투과력과 두개의 장파장 광자를 흡수하여 광중합반응을 일으키는 영역을 최소 100 nm이하의 작은 촛점 크기로 제한함으로서 나노 크기의 정밀도를 가진 구조물 제조가 가능하며, 그림파일을 이용하면 복잡한 3차원 구조물 제조도 가능하다 [Applied Physic A. Vol 73, 561, 2001]. 레이저를 이용한 이광자 흡수 광중합법을 이용한 스테레오리소그래피 공정은 고가의 반도체 공정장비 및 마스크 없이도 고정밀 3차원 구조물 제조가 가능하다고 알려져 있으며 이미 유기고분자 및 PDMS 몰드 제조시에 적용된 사례가 있으나, 미세 세라믹 유체 패턴및 구조물 제조에 적용된 사례는 없다[Applied Physic B. Vol. 77, 485, 2003]. 일반적으로 나노크기의 유체 패턴및 구조물의 제조방법으로는 석영재료를 이용한 전자빔 조사 리소그래피 (Electron-beam lithography) 공정을 활용하는데, 이 방법은 고가의 장비를 활용해야 하는 단점을 지니고 있다. 이에 반해 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린팅 리소그래피 및 스테레오 리소그래피 공정은 저가의 공정으로 손쉽게 실험실 조건에서 유체 패턴및 구조물을 형성할 수 있는 장점을 지니고 있다. 무기 고분자 전구체의 경우 질소, 아르곤과 같은 비활성 분위기하에서 600 내지 1200℃사이에서 열처리 공정을 수행함으로써 최종적으로 탄화규소 (SiC), 탄화산소규소 (SiOC), 질화규소 (Si_3N_4)계 세라믹 유체 패턴및 구조물을 얻을 수 있다.

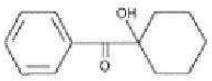
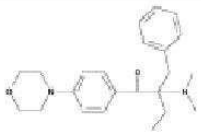
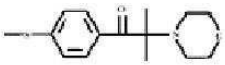
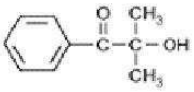
<23> 무기고분자 및 친수성 고분자를 이용한 유체 패턴및 구조물 형성을 위하여 실리콘 고무의 일종인 PDMS (Polydimethylsiloxane) 몰드는 노광공정을 통하여 형성된 유체 패턴 혹은 구조물이 각인된 실리콘 마스터에 PDMS 고분자와 라디칼에 의한 가교반응를 촉진시키기 위한 개시제를 혼합한 후 50-60 °C에서 가교하여 형성할 수 있다. 이 과정에서 마스크의 패턴의 크기는 스핀속도 및 휘발성이 비교적 높은 유기용매에 의한 유기포토레지스트의 혼합에 의하여 조절할 수 있다. 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린팅 리소그래피 및 스테레오리소그래피 공정 등을 활용하여 유무기 복합 친수성 고분자의 유체 패턴 및 구조물을 형성하는 경우, 열경화 개시제 (thermal initiator) 혹은 광경화 개시제(Photoinitiator)의 첨가없이 열가교 및 UV경화가 가능하다는 장점을 지니고 있다.

<24> 무기고분자 전구체를 이용한 세라믹 유체 패턴 및 구조물 형성에 있어서 가교속도의 제어는 전체 유체 패턴형성에 영향을 주게 되므로, 가교공정은 전체 공정에 있어서 매우 중요하다. 종래의 가교공정은 신속한 UV 경화를 위하여 광경화개시제를 첨가하여 경화속도를 향상시켜왔다. 하지만, UV 경화된 패턴의 경우, 열적, 화학적, 기계적 강도가 약한 단점을 지니고 있다. 따라서 본 발명에서는 무기고분자 전구체의 경화를 위하여 장파장을 사용한 UV 가교 및 열가교를 통한 2단계의 경화방법을 사용하였다. 즉, 무기고분자 전구체 용액에 광가교 개시제

및 열경화 개시제 를 동시에 혼합하여 소프트 리소그래피에 의하여 UV경화에 의한 패턴을 형성한 후 열경화를 통하여 열적, 화학적 안정성을 지닌 세라믹패턴을 형성할 수 있다.

<25> UV경화를 위한 조사영역은 광경화 개시제의 자외선/가시광선 흡수 피크를 참조하여 결정한다. 표 2는 Ciba Specialty Chemicals에서 생산하고 있는 대표적인 광경화 개시제의 화학성분 및 최대흡수피크를 보여준다. 한편, 열경화를 위한 온도는 무기고분자의 전구체에 열경화 개시제를 혼합할 경우의 유리전이온도 (Glass transition temperature; Tg)를 참고하여 Tg 온도 이상으로 설정한다. 상승속도는 1-5 ^{o}C/min 정도로 천천히 상승시키며, 설정온도에서 1-3 시간정도를 유지한다.

<26> 표 2. 광경화 개시제

광경화 개시제	화학식	구조식	자외선/가시광선 최대흡수파장
Irgacure 184	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone		264, 280, 333
Irgacure 500	Irgacure 184 (50 wt%) Benzophenone (50 wt%)		250, 332
Irgacure 369	2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl]-1-butane		233, 324
Irgacure 907	2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone		230, 304
Darocur 1173	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone		245, 280, 331

<27>

<28> 세라믹 미세유체 소자는 노광공정을 이용하여 기판위에 마스터를 만든 후, PDMS 몰드로부터 형성한 후 경화된 무기고분자 전구체 채널을 형성하는 일련의 소프트 리소그래피 방법을 이용하여 만들 수 있다. 기판은 용도에 따라 실리콘 혹은 유리 등을 사용하되 세라믹으로 전이하기 위한 열처리 온도에서 안정하다면 어떤 재료를 사용하여도 관계없다. 노광공정은 광원으로서 주로 UV (파장 250~850 nm중 선택), 전자빔, 레이저빔 또는 이온빔을 사용하여, 1 내지 100 mJ/cm^{2}의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 본 발명에서 활용한 무기고분자형 네가티브 포토레지스트의 작용 기전은 자외선 빛을 받게 되면 가교반응을 일으켜 불용화 되기 때문에 후속 현상 공정에서 제거되지 않고 패턴이나 구조물로서 존재하게 된다. 반면, 비노광 부위의 경우 상기 가교반응이 일어나지 않기 때문에 후속 현상공정에서 용해 제거됨으로서 마스크 상을 음화상으로 남길 수 있는 것이다. 유리나 실리콘 웨이퍼 위에 전사된 채널이 봉합되어 있을 경우 미세유체로서의 응용성이 증가할 수 있다. 봉합은 무기고분자전구체를 이용하는 방법, 플라즈마처리, 유기고분자를 이용하는 방법 등이 있다. 접착력을 증가시키기 위하여 열경화나 UV경화를 위한 첨가제를 넣어주기도 한다. 이때, 채널 및 패턴이 지니고 있는 거칠기는 봉합효과에 영향을 주게 된다.

<29> 친수성 고분자 패턴을 형성하기 위하여 노광공정을 통하여 실리콘 마스터 표면위에 양각의 나노유체 패턴주형을 형성시킨 후, 이후에 형성될 미세유체 패턴의 탈착을 용이하게 하기 위하여 이형제로써 퍼플루오로옥틸트리클로로실란(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-tri-chlorosilane를 100mmHg의 감압상태에서 실리콘 마스터의 주형위로 증착되도록 한다. 이형제로 표면처리를 한 주형위에 친수성 고분자를 스핀 코팅한 후, 유기 용매는 감압상태를 유지하며 친수성 화합물에 잔존하는 유기용매를 제거한다. 유무기 복합 친수성 고분자의 나노채널을 형성하기 위하여 준비되어진 주형 위에 도포된 친수성 고분자는 상당량의 유기용매가 제거되어 겔 상태로 존재하며, 이 주형을 고분자 지지체와 경화제의 혼합된 액체를 부어준다. 이때 친수성 화합물과 고분자 지지체간에는 매우 큰 극성 차이로 인하여 상호간에 벌크혼합이 형성되지 않아 계면이 형성되지만, 미시적인 관점에서는 계면 분자간의 결합력이 형성되며 고분자 지지체가 경화되는 과정에서 두 상간에 결합력이 형성된다. 경화 공정을 통하여 친수성 고분자와 지지체간의 접합으로 친수성 고분자에 미세패턴이 형성되며, 친수성 고분자의 경도를 증가하기

위하여 2차 경화시키면 친수성 고분자를 구성하는 분자간에 가교결합이 형성되며 강도가 증가하게 된다.

효 과

<30> 이상에서 살펴본 바와 같이, 저가의 노광 공정, 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린트 리소그래피, 스테레오리소그래피 공정을 무기고분자에 적용하여 열가교 후공정을 거치면 내유기용매 투과성이 우수한 고분자 미세유체 패턴 및 구조물을 제조한다. 또한 추가로 고온 열분해 공정을 거쳐 고온 안정성과 마찰, 마모 특성이 우수한 세라믹 미세 유체 패턴 및 구조물은 물론 3차원 미세구조물 등도 제조가 가능하다. 그리고 내화학성, 높은 광투과성을 가진 친수성 유무기 고분자를 활용하여 수용성 유체의 흐름특성이 월등한 우수한 나노유체 장치의 제작하였다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<31> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정하는 것은 아니다.

<32> 실시예 1: 노광공정을 활용한 마스터 및 몰드 제작

<33> 본 발명에서 무기고분자 전구체를 이용한 패턴형성을 위한 마스터를 얻기 위하여 시판되는 에폭시 계 광가교고분자인 SU-8-50(MicroChem, USA) 포지티브 포토레지스트를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 95℃에서 90초간 가열한 후 포토마스크와 자외선 노광장비를 이용하여 20 mJ/㎠의 자외선을 1분 동안 노광시킨 후, 95℃에서 1시간 다시 가열 하였다. 가열 완료 후 현상공정을 거쳐 자외선이 조사되지 않은 부분은 상기 물질을 현상액을 이용하여 제거함으로써 실리콘 기판위에 포토마스크에 의해 각인된 패턴을 가지는 실리콘마스터를 얻었다.

<34> 이후 상기와 같이 완성된 실리콘 마스터의 패턴 위에 다우코닝의 PDMS(Polydimethylsiloxane)인 Sylgard 184(dimethylvinyl-terminated dimethyl siloxane, Dimethylvinylated and trimethyllated silica, Tetra-(trimethylsiloxy)silane 혼합물)에 가교제로(Dimethyl,methylhydrogensiloxane, dimethylvinyl-terminated dimethylsiloxane, Dimethylvinylated and trimethyllatedsilica의 동일 중량비로 혼합한 혼합물)를 질량비 10:1로 혼합하여 부은 후 60 °C에서 5시간 가교한 후, 실리콘 마스터로부터 탈착하여 하여 마스터의 패턴이 전사된 PDMS 몰드를 제작하였다. 구체적인 공정의 개요는 도 4에서 보여주고 있다.

<35> 실시예 2 : 무기고분자 전구체의 자외선 및 열가교능 확인

<36> SiCN 세라믹용 무기고분자(Ceraset, KiON Corp.)의 전구체로서 비닐기와 Si-H작용기를 가진 액상 무기고분자인 폴리실라잔(Polysilazane, KiON Corp., USA)를 세라믹 전구체 물질로 사용하고 액상고분자의 스핀코팅시 젖음성을 증가시키기 위하여 PGMEA(Propyleneglycol-monomethyletheracetate)를 이용하여 질량비가 Polysilazane : PGMEA를 10:1인 혼합액에 UV 및 열가교를 속도를 증가시키기 위하여 광가교 개시제로서는 Irgacure 500을 상기 무기고분자 전구체의 함량 대비 0.5 wt% 와 열가교 개시제인 DCP (Dicumyl peroxide)를 상기 무기고분자 전구체 함량 대비 0.5 wt% 첨가한 후 20 mJ/cm^{2}의 조건에서 20 분 동안 조사하여 자외선가교를 수행한 한 후, 100 °C와 150 °C의 2단계로 열가교를 수행하였다. 이 후 다시 질소조건하에서 5°C/min.의 속도로 온도를 올린 후, 300 °C에서 60 분을 유지한 후 마찬가지로 5 °C/min의 속도로 온도를 감소시켰다. 또한, 동일 승온 및 감온 속도에서 400 °C에서 60분동안 열처리를 하여 SiCN세라믹용 무기고분자를 제조하고 경화 무기고분자의 투과율을 조사하였다. 도 5에서 보여주는 바와 같이 300 nm이상의 파장 범위에서 95 % 이상의 높은 투과율을 보여준다.

<37> 실시예 3 : 무기고분자의 임프린트 리소그래피 공정을 이용한 패턴제조

<38> SiCN 세라믹 무기고분자 전구체인 폴리실라잔(KiON Corp., USA, 분자량: 270)을 이용하여 패턴을 제조하였다. 상기 실시예 2와 동일함량의 열가교 개시제 (DCP)를 첨가한 무기고분자 전구체용액을 유리기판 표면에 코팅을 한 후 도 3(b)와 같은 임프린트 리소그래피 공정을 이용하여 패턴을 제조하였다. 상기의 패턴의 제조는 먼저, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 Sylgard 184와 가교제를 10:1로 혼합하여 PDMS몰드를 만들었으며, PDMS 상부에 상기 무기고분자 전구체를 코팅 또는 방울로 적하하여 올려놓아 패턴을 형성하였다. 이후 PDMS몰드를 물리적으로 탈착하여 제거한 후, 100 °C에서 6시간동안 열가교를 수행하였다. 무기고분자 전구체를 이용한 미세유체 패턴을 주사현미경 (SEM)을 이용하여 분석하였으며, 도 6은 무기고분자 패턴의 주사현미경의 사진을 보여준다.

<39> 실시예 4 : 무기고분자를 이용한 미세유체용 채널제조

<40> 상기 실시예 2 및 3과 같이 무기고분자 전구체 용액을 준비한 후 실리콘 웨이퍼 기판위에 고르게 펼친 후, PDMS 몰드를 이용 임프린트 리소그래피 공정으로 미세유체용 채널을 제조하였다. 20 mJ/cm^2의 세기를 지닌 자외선을 10 분 동안 조사하여 무기고분자 채널을 형성한 후, PDMS 몰드를 제거하였다. 무기고분자 채널을 100 °C와 150 °C로 상승시키면서 열가교를 수행하였다. 제조한 채널의 총 길이는 45 mm, 채널의 폭은 50 ㎛, 두께는 20 ㎛이었다. 도 7은 설계된 채널의 형태와 제조된 미세유체용 채널의 주사현미경 분석결과를 보여준다.

<41> 실시예 5 : 자외선 조사에 의한 채널 및 봉합을 동시에 수행하여 미세유체 채널제조

<42> 포토레지스트, 무기고분자 등을 포함한 광감광성 고분자는 광가교 개시제를 첨가하여 광반응성을 높일 수 있다. 이를 이용하여 노광공정을 거쳐 채널형성 및 봉합을 동시에 수행할 수 있다. 상기 실시예 2의 SiCN 무기고분자 전구체 0.4 g에 광가교제로 Igaucre 500을 2 mg 넣은 후 유리기판위에 코팅한 후 미리 위치에 맞게 구멍을 뚫은 커버기판을 밀착을 시킨 다. 이때 액체상태의 무기고분자가 접착제 역할을 수행함과 동시에 일정한 두께를 차지하고 있으며, 커버기판위에 포토 마스크를 밀착시킨 후 자외선을 조사하였다. UV 조사이후 95 °C에서 후가열하고 난 후, 에탄올로 가교되지 않은 무기고분자를 제거함으로써 두 기판 사이에 채널을 형성하였다.

<43> 실시예 6: 고분자 지지체를 가진 친수성 나노채널의 제조

<44> 실시예 1에서 명시한 대로 노광공정을 통하여 준비되어진 실리콘 마스터 패턴을 진공 데시케이터에 위치시키고, 내부의 소형 접시에 이형제로써 퍼플루오로옥틸트리클로로실란(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-trichlorosilane)을 2-3방울 적하한 후, 100mmHg의 감압상태를 유지시킨 후 4시간 동안 실리콘 마스터의 주형위로 증착되도록 한다. 본 실시예에 사용된 친수성 고분자는 기 출원된 특허번호 10-2005-0123594에 명시된 실시예 2의 방법으로 에탄올, TEOS(Tetraethylorthosilicate), 플루로닉 P123(Pluronic P123)(에틸렌/프로필렌옥시드 블록공중합체), Titanium Chloride($TiCl_4$), Tiron (4,5-dihydroxyl-m-benzenedisulfonic acid, disodium salt)로 합성한 액상화합물이다. 이를 적용하여 미세채널을 구현하고자 도 8에 나타낸 바와 같이 합성된 친수성 고분자를 스핀 코팅기를 사용하여 5㎛ 두께로 마스터 위에 코팅한 후 지지체 역할을 수행할 실시예 1과 동일한 PDMS 용액을 제조할 때 가교제의 중량비가 5:1이 되도록 혼합하여 액체상태로 마스터 표면에서 액면까지 6 내지 8 mm가 되도록 부어준다. 이후 진공 데시케이터를 사용하여 10 분간 100mmHg의 감압상태를 유지하면서 PDMS가 실리콘 마스터에 코팅된 친수성 고분자와 계면을 형성하여 완전히 밀착하도록 방치한 후 50℃를 유지시킨 항온장치에서 12 시간동안 방치하여 경화시킨다. PDMS의 경화가 완전히 끝나면 항온장치에서 페트리 디쉬를 꺼내어 실온까지 냉각한 후, 실리콘 웨이퍼 마스터로부터 친수성 고분자층과 PDMS를 물리적인 힘을 가하여 탈착시킨다.

<45> 친수성 고분자와 PDMS간의 접합이 액체-액체상태에서 형성되었으므로 친수성 고분자에 미세패턴이 음각으로 성형되어 PDMS의 표면위에 친수성 고분자가 복합재 형태로 고정되어 탈착되어진다. 친수성 고분자는 물리적으로 건조된 상태이며 PDMS와 유사한 강도와 탄성을 보유하고 있으므로 강도를 증가시키기 위한 2차 경화가 필요하다. 친수성 고분자를 100 ℃에서 5 시간 동안 경화시키면 친수성 고분자를 구성하는 분자간에 가교결합이 형성되며 강도가 증가하게 된다. 친수성의 미세채널 전사 상태를 확인하기 위하여 제조되어진 미세채널의 단면을 측정한 결과 본래 마스터의 높이인 1.4 ㎛의 깊이를 갖는 미세채널이 형성되었고 이를 도 9에 나타내었다. 이외에도 나노채널을 형성하기 위하여 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate)으로 중량비율 20%로 희석한 SU-8-50을 사용하여 400 nm의 높이를 갖는 실리콘 웨이퍼 마스터를 제작하여 나노채널을 제작하였다.

<46> 실시예 7: 친수성 미세유체 장치의 제작

<47> 실시예 6에서 묘사한대로 제작된 친수성 고분자 미세채널을 미세유체소자 장치로 제작하기 위하여 가로, 세로, 두께가 각각 75 mm, 25 mm, 1 mm인 유리판에 직경 1 mm의 유체를 투입하기 위한 구멍을 가공한 유리판과 친수성 고분자 표면을 플라즈마로 개질하여 라디칼을 형성시킨 후 밀착하여 60℃에서 5시간 동안 방치하여 접합시킨 후 닫힌 미세채널을 제작하였다. 제작된 미세유체 장치의 성능을 검증하기 위하여 1.4 ㎛의 깊이를 가진 미세채널 유체장치에 부착된 시료 주입 틀에 수용성 염료를 물에 희석하여 방울이 형성될 정도도 적하하였다.

<48> 비교군 실험을 수행하기 위하여 동일한 마스터로 제작된 PDMS만으로 제작된 미세채널 유체장치와 동일한 조건으로 실험을 수행한 결과, 소수성 고분자인 PDMS로 제작된 미세유체장치에서는 수용액과 표면과의 낮은 접착력으로 인하여 볼록한 형태의 매니스커스(meniscus)가 형성되며 모세관 현상에 의한 자발적인 수용액의 흐름이 불가능하였다. 그러나, 친수성 고분자로 제작된 미세유체장치에서는 수용액과 친수성 고분자의 높은 접착력으로 인하여 모세관 현상에 의한 자발적인 유체의 흐름이 발생하였으며 연결된 채널 전체로 균일하게 액체의 흐름현상이 관측되었음을 도 10에 나타내었다. 이상과 같이 묘사된 방법을 통하여 기존에 수 ㎝에서 수십 ㎝ 길이의 모

세관을 사용하여 장치를 구성하였던 전기영동 장치를 가로 75 ㎜, 세로 25 ㎜, 높이 10 ㎜의 크기로서 제작할 수 있었다.

<49> 실시예 8: 친수성-소수성 복합 채널을 가진 미세유체 장치의 제작

<50> 실시예 6에서 기재된 마스터위에 형성된 주형중의 일부분에 도 11에 보인바와 같이 친수성 고분자가 도포되지 않도록 마스킹 테이프를 덮어준 후 친수성 고분자를 스핀코팅 장치를 사용하여 도포한다. 이후에 마스킹 테이프를 제거한 후 실시예 6에 기재된 방법과 동일하게 PDMS 용액을 주입하고 50℃ 항온기에서 12시간 동안 경화를 시킨 후 탈착하여 100℃에서 5시간동안 2차 경화공정을 수행하여 미세채널을 제작 한다. 이와 같이 친수성 고분자가 도포되었던 부분들은 친수성 채널을 형성하고, 도포되지 않았던 부분들은 소수성 고분자인 PDMS가 미세채널을 형성하게 되며, 연속된 채널에서 친수성/소수성을 갖도록 할수 있다. 최종 미세유체 소자를 제작하기 위하여 실시예 7에 묘사한 대로 구멍이 뚫린 유리판을 접합하여 닫힌 미세유체 소자를 제작하였다. 이를 통하여 극성-비극성 용액간의 불연속적인 흐름을 유도하거나, 소수성 단백질 등의 고정화 등을 수행할 수 있다.

<51> 실시예 9 : 스테레오리소그래피 공정에 있어서 이광자흡수법에 의한 세라믹 구조물 형성

<52> 상기 실시예 2 에서 사용한 0.5g의 폴리실라잔 고분자에 촉매인 사이클로펜타디에닐메틸 트리메틸플래티늄 액상 고분자 대비 0.05 wt% 사용하였으며, 유기용매인 테트라하이드로퓨란 1g에 균일하게 혼합한 후 포토레지스트 혼합 조성물을 투명한 석영위에 떨어뜨린 후 용매를 진공 휘발 제거하였다. 그리고, 포토레지스트 혼합조성물을 광펜토레이져 노광장비 (가변범위 750 내지 850 nm)를 이용하여 노광 가교처리하였다. 이때 장파장의 두 광자를 흡수하여 광중합을 일으키는 노광 영역은 3차원 공간내에서 선택 조절이 가능하다. 따라서 노광영역을 2차원 혹은 3차원적으로 연속 노광 가교시킴으로서 나노 크기의 정밀도를 가진 2차원 혹은 3차원 구조물 제조가 가능하다. 에탄올의 현상공정을 거친 후 질소조건에서 600 ^{o}C로 열처리하여 세라믹 패턴을 형성하였다. 도 12는 2차원 노광공정을 활용하여 이광자흡수법에 의한 세라믹 유체 패턴및 구조물 형성의 실시예 중에서 230 nm의 선을 보여준다.

도면의 간단한 설명

<53> 도 1은 본 발명의 무기고분자 전구체를 이용한 세라믹 유체 패턴 및 구조물 형성에 대한 설명이다.

<54> 도 2는 본 발명의 유무기 복합 친수성 고분자 및 무기고분자를 이용한 유체 패턴및 구조물 형성에 대한 개략적인 설명이다.

<55> 도 3은 본 발명의 패턴형성을 위한 공정 중 마이크로 트랜스터 몰딩과 임프린트 리소그래피 공정에 대한 개략적인 설명이다.

<56> 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 무기고분자 유체 패턴및 구조물을 위한 고분자 몰드를 형성하는 과정에 대한 설명이다.

<57> 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 열처리로 경화된 무기고분자의 자외선 투과특성의 분석결과이다.

<58> 도 6은 본 발명의 실시예 3에 따른 무기고분자를 이용한 미세유체 패턴의 주사현미경 (SEM) 사진이다.

<59> 도 7은 본 발명의 실시예 4에 따른 실리콘 웨이퍼 기판의 미세유체용 무기고분자 채널의 주사현미경 사진이다.

<60> 도 8은 본 발명의 유무기 복합 친수성 고분자와 지지체용 고분자간의 성형을 통한 미세 채널 및 구조물의 제작과정에 대한 설명이다.

<61> 도 9는 본 발명에서 실시예 6에 따른 친수성 고분자의 채널 형성을 위하여 사용된 마스크와 성형된 미세유체 채널의 원자 현미경 (AFM) 입체사진이다.

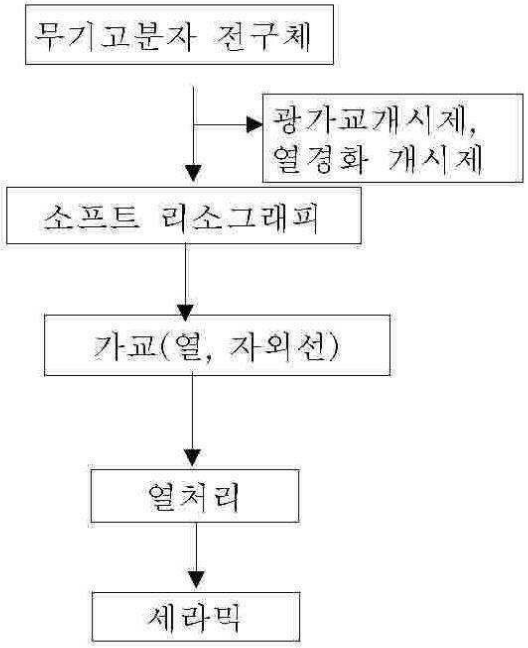
<62> 도 10은 본 발명의 실시예 7에 따른 친수성고분자의 미세채널에서 수용액의 자발적 흐름현상 비교하기 위한 광학현미경 사진이다.

<63> 도 11은 본 발명의 실시예 8에 따른 친수성-소수성 혼합 미세채널을 가진 미세유체 장치의 제작방법에 대한 설명이다.

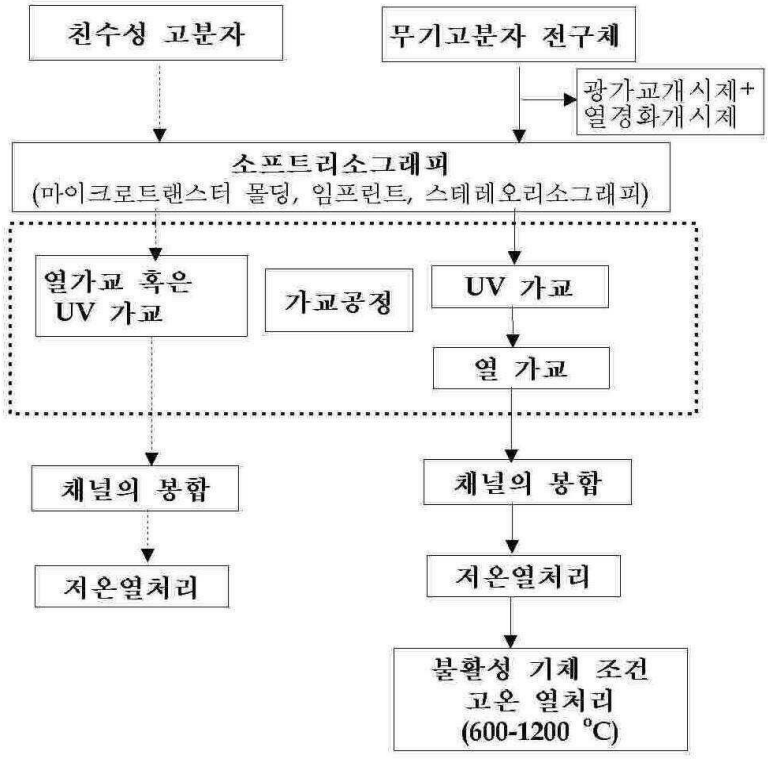
<64> 도 12는 본 발명의 실시예 9에 따른 스테레오리소그래피 공정을 활용한 나노구조물을 형성한 결과를 보여주는 주사현미경 사진이다.

도면

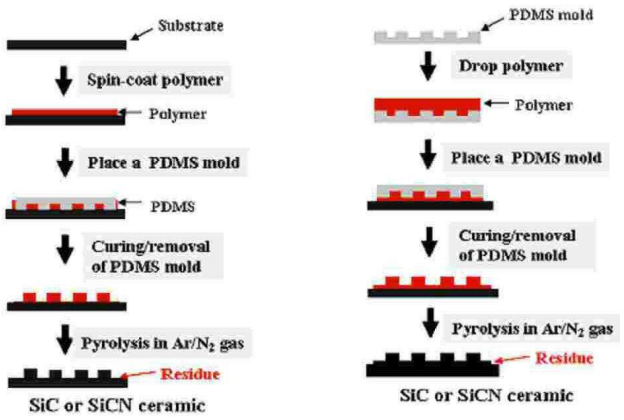
도면1


무기고분자 전구체
광가교개시제,
열경화 개시제
소프트 리소그래피
가교(열, 자외선)
열처리
세라믹

도면2

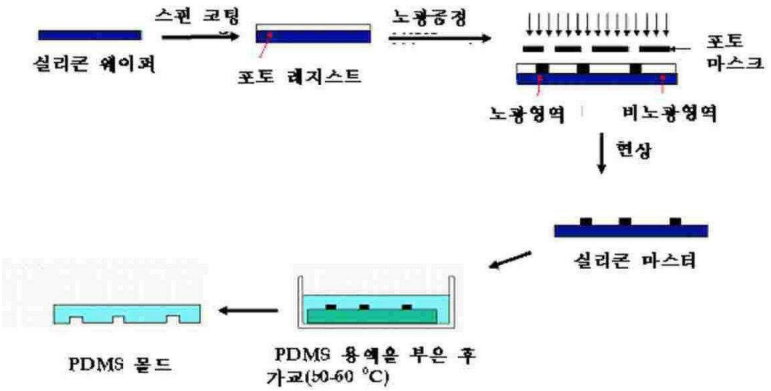

친수성 고분자
무기고분자 전구체
광가교개시제+
열경화개시제
소프트리소그래피
(마이크로트랜스터 몰딩, 임프린트, 스테레오리소그래피)
열가교 혹은
UV 가교
가교공정
UV 가교
열 가교
채널의 봉합
저온열처리
채널의 봉합
저온열처리
불활성 기체 조건
고온 열처리
(600-1200 °C)

도면3

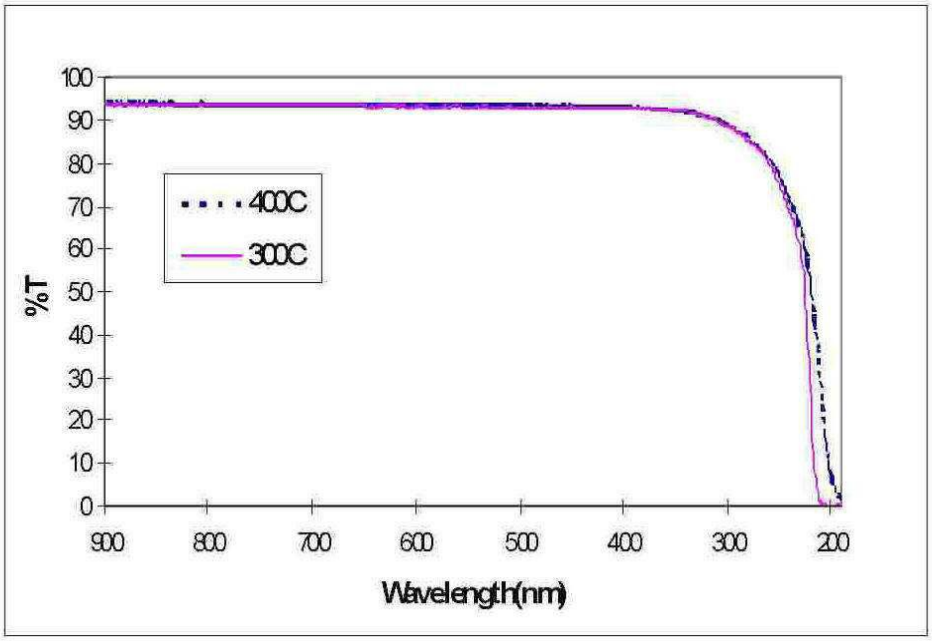


(a) 마이크로 트랜스퍼몰딩 (b) 임프린트 리소그래피

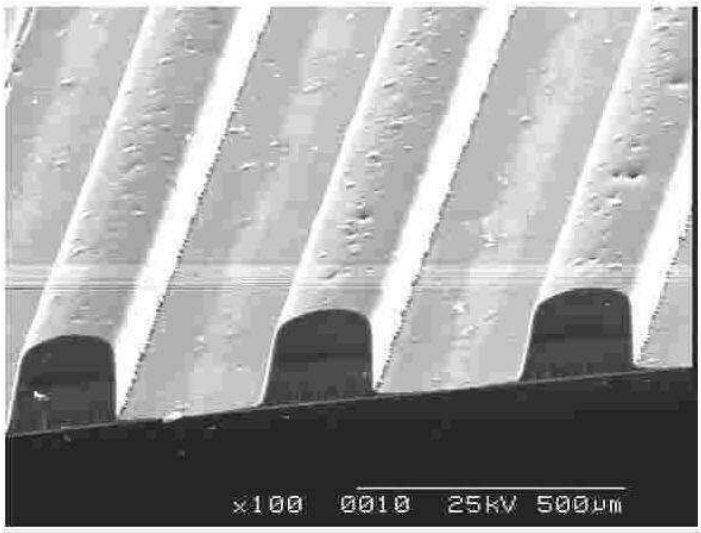
도면4



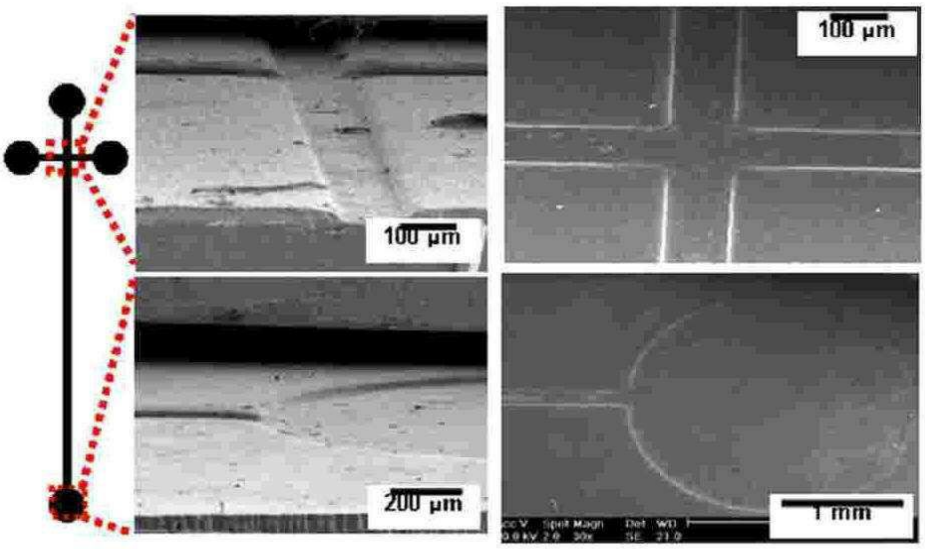
도면5


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%T
400C
300C
900
800
700
600
500
400
300
200
Wavelength(nm)

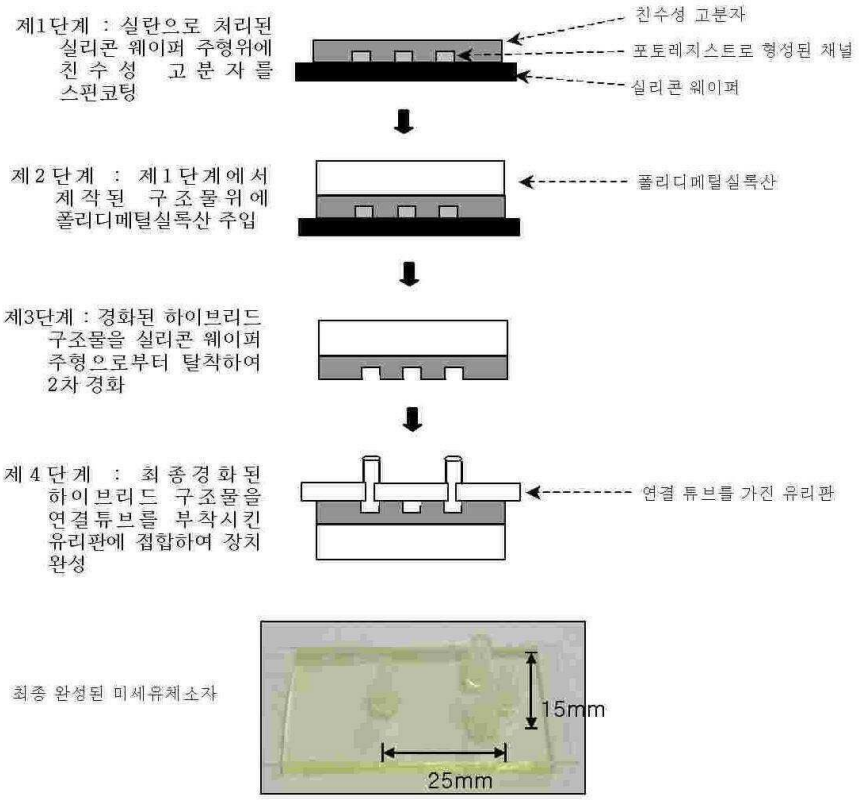
도면6


x100 0010 25kV 500μm

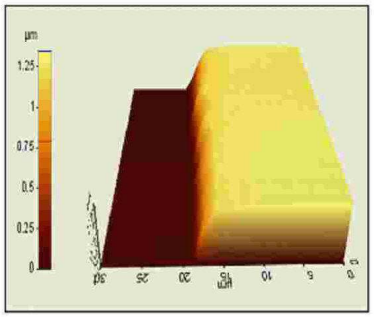
도면7


100 μm
100 μm
200 μm
1 mm

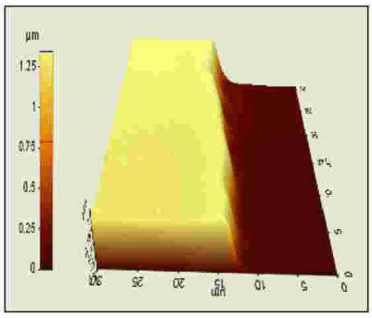
도면8


제1단계 : 실란으로 처리된 실리콘 웨이퍼 주형위에 친수성 고분자를 스핀코팅
친수성 고분자
포토레지스트로 형성된 채널
실리콘 웨이퍼
제2단계 : 제1단계에서 제작된 구조물위에 폴리디메틸실록산 주입
폴리디메틸실록산
제3단계 : 경화된 하이브리드 구조물을 실리콘 웨이퍼 주형으로부터 탈착하여 2차 경화
제4단계 : 최종경화된 하이브리드 구조물을 연결튜브를 부착시킨 유리판에 접합하여 장치 완성
연결 튜브를 가진 유리판
최종 완성된 미세유체소자
15mm
25mm

도면9

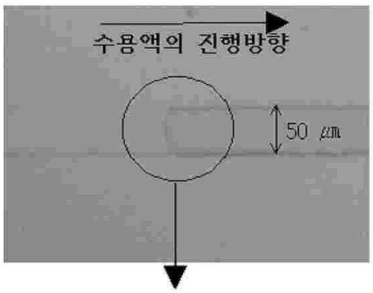


마스터의 원자현미경 입체사진

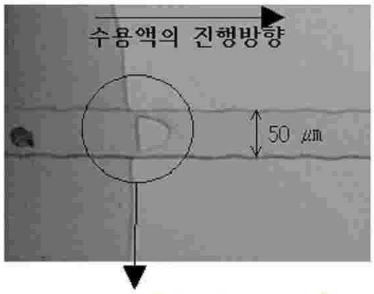


친수성 고분자 채널의 원자현미경 입체사진

도면10

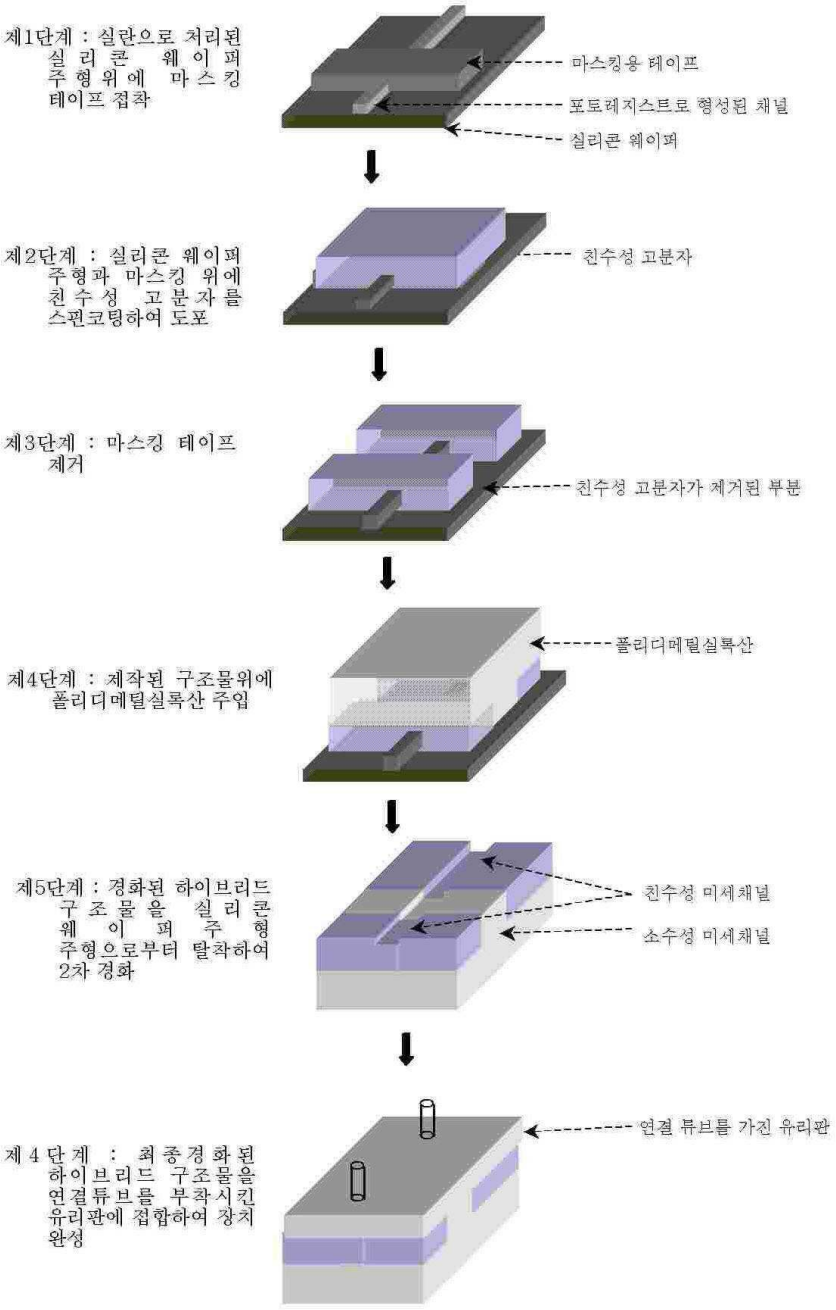
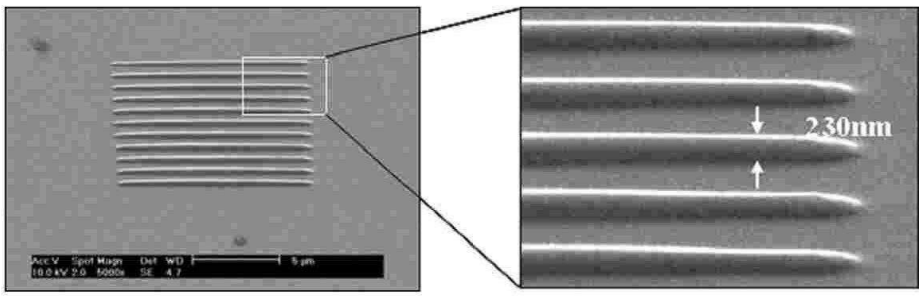


친수성 고분자 채널표면의 높은 젖음성에 의한 오목형 메니스커스의 형성과 수용액 흐름 현상



소수성 PDMS 채널표면의 낮은 젖음성에 의한 볼록형 메니스커스의 형성과 수용액 막힘 현상

도면11


제1단계 : 실란으로 처리된 실리콘 웨이퍼 주형 위에 마스킹 테이프 접착
마스킹용 테이프
포토레지스트로 형성된 채널
실리콘 웨이퍼
제2단계 : 실리콘 웨이퍼 주형과 마스킹 위에 친수성 고분자를 스핀코팅하여 도포
친수성 고분자
제3단계 : 마스킹 테이프 제거
친수성 고분자가 제거된 부분
제4단계 : 제작된 구조물위에 폴리디메틸실록산 주입
폴리디메틸실록산
제5단계 : 경화된 하이브리드 구조물을 실리콘 웨이퍼 주형 주형으로부터 탈착하여 2차 경화
친수성 미세채널
소수성 미세채널
제4단계 : 최종경화된 하이브리드 구조물을 연결튜브를 부착시킨 유리판에 접합하여 장치 완성
연결 튜브를 가진 유리판

도면12